

REC'D 03 SEP 2003

WIPO PCT

PCT/KR 03/01640  
KR/KR 14.08.2003



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0048545  
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 08월 16일  
Date of Application AUG 16, 2002

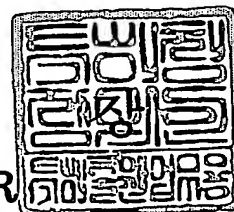
출원인 : 네오뷰코오롱 주식회사  
Applicant(s) NEO VIEW CO., LTD.



2003 년 08 월 14 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

## 【서지사항】

**【서류명】** 특허출원서  
**【권리구분】** 특허  
**【수신처】** 특허청장  
**【참조번호】** 0001  
**【제출일자】** 2002.08.16  
**【발명의 명칭】** 발광 스파이로 이합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자  
**【발명의 영문명칭】** Luminescent spiro dimer and organic light-emitting device comprising the same  
**【출원인】**  
**【명칭】** 주식회사 네오뷰  
**【출원인코드】** 1-2001-025121-1  
**【대리인】**  
**【성명】** 이상현  
**【대리인코드】** 9-1998-000453-2  
**【포괄위임등록번호】** 2001-035448-5  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 김정수  
**【성명의 영문표기】** KIM, Jung Soo  
**【주민등록번호】** 680802-1626120  
**【우편번호】** 449-912  
**【주소】** 경기도 용인시 구성읍 마북리 524-8 연원마을 삼호벽산아파트 126동 604호  
**【국적】** KR  
**【심사청구】** 청구  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이상현 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 20 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 2 면 2,000 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 7 항 333,000 원

1020 48545

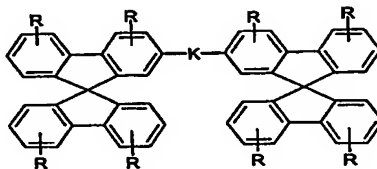
출력 일자: 2003/8/25

【합계】	364,000 원
【감면사유】	소기업 (70%감면)
【감면후 수수료】	109,200 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 소기업임을 증명하는 서류_1통

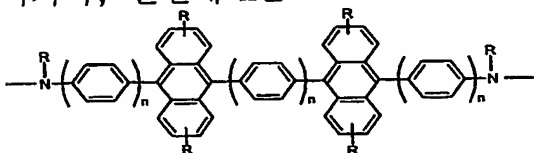
## 【요약서】

## 【요약】

고품위의 청색 발광을 하며, 발광 효율, 내열성 및 성막 가공성이 우수한 스파이로 이합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자가 개시된다. 상기 스파이로 이합체는 하기 화학식의 구조를 가지며, 본 발명의 유기 발광 소자는 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 스파이로 이합체를 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함한다.



여기서, 연결체 K는  $\text{-(R)}_n\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)}_n\text{-(R)}_n$  (여기서, n은 각각 독립적이며 0 내지 6의 정수),



또는

(여기서, n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수)이고

, R은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 헤테로아릴, 아민, 알코올, 알데히드, 또는 카르복실산이다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

스파이로, 이합체, 스즈끼 반응, 발광 화합물, 유기 발광 소자, 안정성

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

발광 스파이로 이합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자{Luminescent spiro dimer and organic light-emitting device comprising the same}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구성 단면도.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구성 단면도.

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<> 본 발명은 발광 스파이로 이합체(spiro dimer)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 안정성이 우수하며, 고품위의 청색 발광을 하는 발광 스파이로 이합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자(Organic Light-Emitting Device; OLED)에 관한 것이다.

<4> 일반적으로 EL(Electroluminescence device)이라고 불리는 유기 발광 소자는 액정표시장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라스마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display; FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시장치 중의 하나로서, 발광을 위한 백라이트가 필요 없고, 박막 및 구부릴 수 있는 형태로의 소자 제작이 가능할 뿐만 아니라, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이한 장점이 있다. 또한

EL은 자발 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

- ㉞ 유기 발광 소자는 일함수가 큰 ITO 등의 투명전극 및 일함수가 작은 Mg 등의 금속 전극 사이에 강한 발광을 나타내는 유기 발광층을 형성하고, 상기 전극에 전압을 인가하여 각 전극에서 생성된 정공 및 전자가 유기 발광층에서 결합할 때, 유기 발광층이 빛을 발생시키는 성질을 이용한 것이다. 이와 같은 유기 발광 소자의 유기 발광층을 형성하기 위한 물질 중 하나로써 스파이로(Spiro) 화합물이 알려져 있다. 예를 들면, 미국특허 제5,840,217호는 스파이로-트리페닐아민(spiro-triphenylamine), 스파이로-TPD (spiro-N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), 스파이로-벤즈옥사졸(spiro-benzoxazole), 스파이로-섹시페닐(spiro-sexiphenyl) 등 스파이로 단분자 화합물을 개시하고 있으며, 미국특허 제5,741,921호는 스파이로 화합물의 스파이로 원자가 Sn, Si 등 탄소가 아닌 스파이로 화합물을 개시하고 있으며, 미국특허 제6,211,369호는 스파이로 화합물의 방향족기 중 하나 이상이 헤테로아릴기인 화합물을 개시하고 있으며, 미국특허 제5,621,131호 및 5,763,636호는 반복 단위가 스파이로 화합물인 스파이로 폴리머를 개시하고 있다. 또한 일본 특허 공개 2001-131434호는 두 개의 방향족기가 안트라센에 의하여 결합된 발광화합물을 개시하고 있다. 그러나 이와 같은 종래의 스파이로 화합물은 내열성은 우수하나, 고효율의 청색 발광을 발휘하지 못할 뿐만 아니라, 일반적으로 진공 증착에 의한 막형성이 곤란하여, 스핀-코팅(spin-coating)법을 사용하여 유기발광층을 형성해야 하는 단점이 있다.

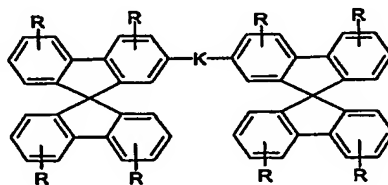
## 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <6> 따라서, 본 발명의 목적은 고품위의 청색 발광을 할 뿐 만 아니라, 발광 효율 및 내열성이 우수한 스파이로 이합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.
- <7> 본 발명의 다른 목적은 성막 가공성이 우수하고, 스파이로 단량체 및 다량체의 단점을 해소할 수 있는 스파이로 이합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 또 다른 목적은 청색 유기 발광층 및/또는 정공수송층을 형성할 수 있는 스파이로 이합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

## 【발명의 구성 및 작용】

- <9> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식의 신규한 스파이로 이합체 화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 스파이로 이합체 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

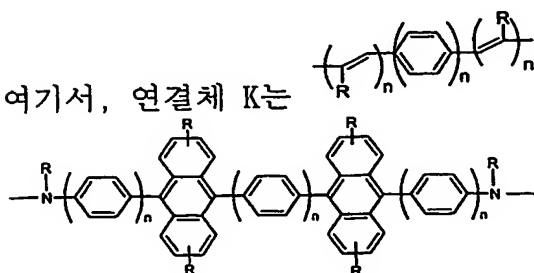
&lt;10&gt;



&lt;11&gt;

여기서, 연결체 K는 (여기서, n은 각각 독립적이며 0 내지 6의 정수),

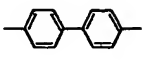

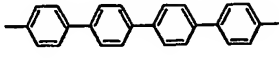
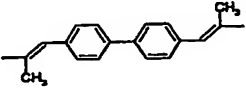
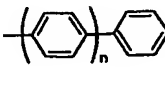
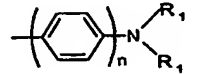
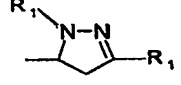
또는



(여기서, n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수)이고

, R은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 헤테로아릴, 아민, 알콜, 알데히드, 또는 카르복실산이다.

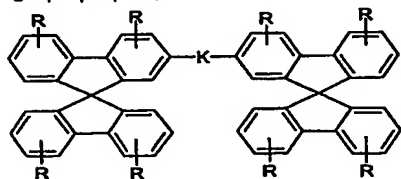
12>

여기서, 상기 연결체 K는 단순한 화학 결합, , ,  또는 이며, 상기 R은  (여기서, n은 0 내지 6의 정수),  (여기서, n은 0 내지 6의 정수) 또는 이며, R<sub>1</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 또는 헤테로아릴인 것이 바람직하다.

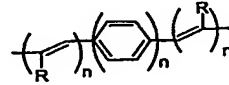
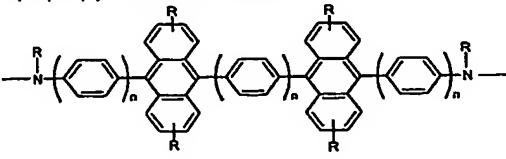
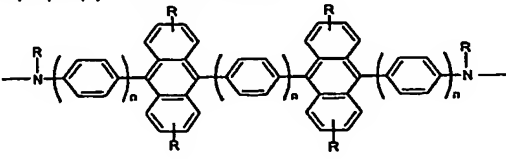
<13> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<14> 본 발명에 따른 발광 스파이로 이합체는 전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하는 화합물로서 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

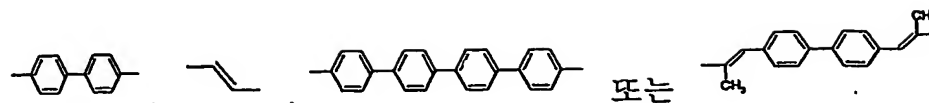
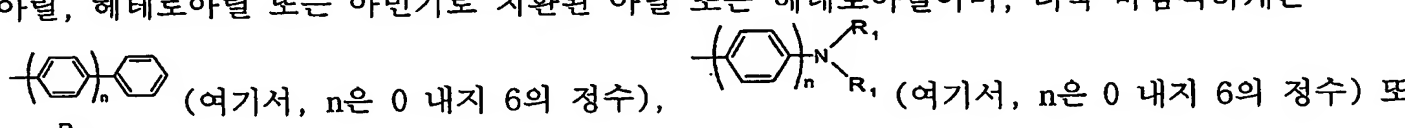
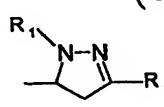
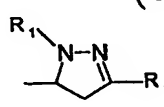
<15> 【화학식 1】



<16>

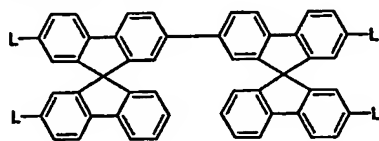
여기서, 연결체 K는  (여기서, n은 각각 독립적이며 0 내지 6의 정수),  또는  (여기서, n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수)이고, 바람직하게는 단순한 화학 결합,

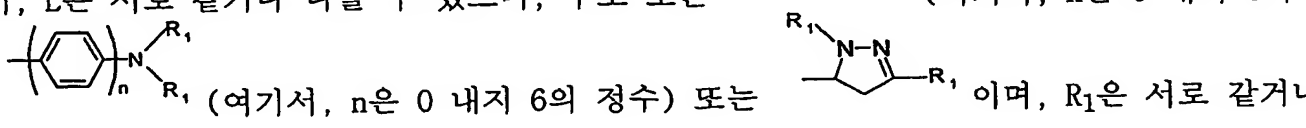
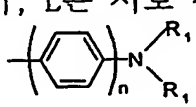
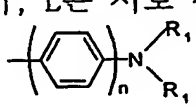
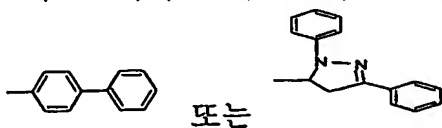



 이며, R은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 헤테로아릴, 아민, 알콜, 알데히드, 또는 카르복실산이며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 아민기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이며, 더욱 바람직하게는
   

 (여기서, n은 0 내지 6의 정수),
   

 (여기서, n은 0 내지 6의 정수) 또는
   

 이며, R<sub>1</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 또는 헤테로아릴이다.

<17> 본 발명에 따른 발광 스파이로 이합체의 바람직한 다른 예는 하기 화학식 2의 구조를 가지는 것이다.

<18> 【화학식 2】



<19> 여기서, L은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는
   

 (여기서, n은 0 내지 6의 정수),
   

 (여기서, n은 0 내지 6의 정수) 또는
   

 이며, R<sub>1</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 또는 헤테로아릴이며, 상기 L로서 더욱 바람직한 것은
   

 이다.

20> 본 발명에 있어서 스파이로 화합물은 두 개의 링이 하나의 4가 원자에 결합된 화합물을 의미하며, 이와 같은 4가 원자를 스파이로 원자라 한다. 본 발명에 따른 스파이로 이합체는 스파이로 부분에 치환되는 치환체 및 연결체에 따라 발광 파장 및 전하 수송/주입 특성이 변화하므로, 치환체를 적절히 선정함으로써 원하는 발광 파장, 전하 수송 특성 등의 물성을 가지는 유기화합물층을 형성할 수 있다. 특히 본 발명에 따른 스파이로 이합체는 스파이로 단량체 및 다량체의 단점을 해소하여 내열성 및 성막 가공성이 우수하므로, 발광 소자의 수명과 생산성을 향상시킬 뿐만 아니라, 고효율, 고품위의 청색 발광을 하며, 정공수송층의 형성에도 유용하다. 본 발명에 따른 유기 발광화합물은 공지된 다양한 유기합성법에 의하여 제조될 수 있다. 스파이로 화합물의 합성 방법은 당업계에 널리 알려져 있으며(JSDS July, 1978, 307, USP 5,840,217 참조), 스파이로 화합물의 직접 연결, 아릴 치환기의 도입, 또는 연결체 K와 스파이로 화합물의 연결은 대표적으로 스즈키-커플링(Suzuki-coupling: JOC, 1996, 61, 3127 참조)으로 수행할 수 있고, 비닐기(vinyl)는 당업계에 널리 알려진 위티그 반응(Wittig reaction: Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th Ed., Longman (1978) p338 참조)으로 도입할 수 있다.

<21> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광소자의 구성 단면도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 유기 발광소자는 기판(10)상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극(12)이 정공 주입 전극(hole injection electrode, 애노드)으로서 형성되어 있고, 상기 제1 전극(12) 상부에는 본 발명에 따른 스파이로 이합체를 포함하는 발광층(14)이 형성되어 있다. 또한 상기 발광층(14)은 본 발명에 따른 스파이로 이합체와 함께 통상의 유기 발광화합물, 통상의 형광염료(fluorescent dye) 및/또는 도판트(dopant)를 포함할 수도 있다. 상기 발광층(14)

의 상부에는 낮은 일함수를 가지는 제2 전극(16)이 전자 주입 전극(electron injection electrode, 캐소드)으로서 상기 제1 전극(12)에 대향되도록 형성되어 있다. 이와 같은 유기 발광 소자의 제1 및 제2 전극(12, 16)에 전압을 인가하면, 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 생성된 정공 및 전자가 발광층(14)으로 주입되고, 발광층(14)의 분자 구조 내에서 전자와 정공이 결합하면서 빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1 전극(12) 및 기판(10)을 통과하여 화상을 표시한다. 상기 유기 전계발광 소자의 기판(10)은 전기적으로 절연성이고, 특히 제1 전극(12) 방향으로 발광하는 소자를 제작할 경우에는 투명한 물질로 이루어져야 하며, 바람직하게는 유리 또는 투명 플라스틱 필름으로 이루어진다. 상기 제1 전극(12)은 인듐틴옥사이드(Indium Tin Oxide; ITO), 폴리아닐린, 은(Ag) 등으로 이루어질 수 있으며, 상기 제2 전극(16)은 Al, Mg, Ca 또는 LiAl, Mg-Ag 등의 금속합금 등으로 이루어질 수 있다.

<22> 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구성 단면도로서, 도 2에 도시된 유기 발광 소자는 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(14)으로 용이하게 주입되도록, 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)이 더욱 형성되어 있는 것이 도 1에 도시된 유기 발광 소자와 상이한 점이다. 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22)은 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능 및 정공을 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 상기 정공 주입층(21)은 비한정적으로 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic)화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)으로 이루어질 수 있고, 상기 정공 수송층(22)은 NPB(N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민), 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체,

$\alpha$ -NPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스( $\alpha$ -나프틸)-[1,1'-바이페닐]4,4'-디아민) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체를 사용하여 형성할 수 있으며, 본 발명에 따른 스파이로 화합물을 단독으로, 또는 상기 화합물과 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 전자 주입 및 수송층(25, 26)은 전자 주입 전극(16)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능 및 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 비한정적으로 키놀린 유도체, 특히, 트리스(8-키놀리노레이트) 알루미늄 (알루미나퀴논, Alq3) 등으로 형성될 수도 있다. 이들 층(21, 22, 25, 26)은 발광층(14)에 주입되는 정공과 전자를 증대, 감금 및 결합시키고, 발광효율을 개선하는 기능을 한다. 상기 발광층(14), 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)의 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법에 따라서도 다르지만 통상 5 내지 500nm 정도의 두께를 가진다.

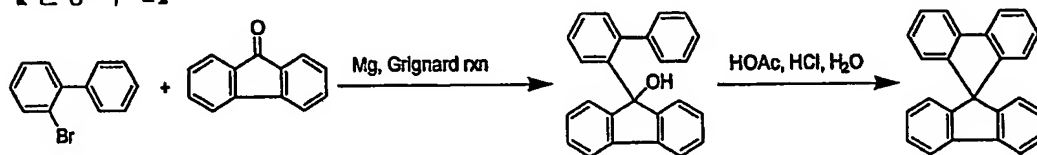
<23> 본 발명에 따른 스파이로 이합체는 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및/또는 전자 주입 및 수송층(25, 26)에 포함될 수도 있으며, 상기 유기층들은 유기 발광 소자의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법이나 스펀 코팅법 등, 바람직하게는 진공 증착법에 의하여 형성될 수 있다. 본 발명의 스파이로 이합체는 도 1 또는 도 2에 도시된 구조의 유기 발광 소자 뿐만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 발광 소자에 적용될 수 있음은 물론이다. 이와 같은 다양한 유기 발광 소자의 구조는, 예를 들면, 미국 특허 4,539,507호, 5,151,629호 등에 상세히 개시되어 있다.

<24> 다음으로 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<25> [제조예] 9,9'-스파이로바이플로렌 (Spirobifluorene)의 합성

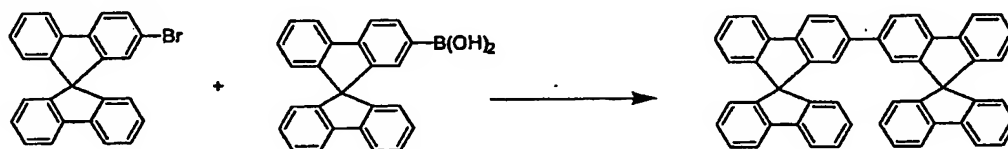
<26> 하기 반응식 1과 같이, 2-브로모바이페닐 (Bromobiphenyl) 6.1g, 건조 Mg 0.585g을 에테르에 용해시킨 다음, 에테르에 녹인 플루레논 (fluorenone) 4.2g을 반응액에 적가한 후 밤새 환류 교반한다. 생성된 노란색 침전물을 여과한 후, 차가운 염화암모늄 용액에서 교반하고, 다시 결정을 여과한 후 건조한다. 이 고체에 초산을 넣고 환류 교반하면서, 소량의 염산을 넣으면 바로 고체가 생성되며, 이 고체를 여과, 세척하면 목적화합물을 80%의 수율로 얻을 수 있다.

## &lt;27&gt; 【반응식 1】

<28> [실시예 1] 스파이로 다이머의 합성

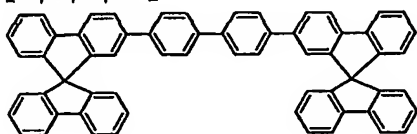
<29> 하기 반응식 2와 같이, 브로모스파이로 화합물 0.5g(1.3mmol)과 스파이로보릭산 0.68g(1.9mmol), 촉매 Pd(TPP)<sub>4</sub> 0.05g, 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.3ml를 1,2-디메톡시에탄 용매에서 24시간 환류 교반하는 스즈키(Suzuki) 반응을 통하여 커플링(coupling)시켜 목적화합물을 얻었다.

## &lt;30&gt; 【반응식 2】

<31> [실시예 2] 페닐 연결체로 연결된 스파이로 다이머의 합성(1)

- <32> 4,4'-디브로모바이페닐 0.14g(0.46mmol)과 스파이로보릭산 0.5g(1.39mmol), 촉매  $\text{Pd}(\text{TPP})_4$  0.04g, 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.92ml을 1,2-디메톡시에탄 용매에서 24시간 환류교반하는 스즈키(Suzuki) 반응을 이용하여 커플링(coupling)시켜, 화학식 3의 목적화합물을 얻었다.

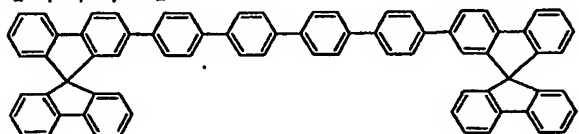
<33> 【화학식 3】



<34> [실시예 3] 페닐 연결체로 연결된 스파이로 다이머의 합성(2)

- <35> 4,4'-디브로모테트라페닐 0.15g(0.32mmol)과 스파이로보릭산 0.34g (0.96mmol), 촉매  $\text{Pd}(\text{TPP})_4$  0.03g, 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.32ml, 용매 1,2-디메톡시에탄에서 24시간 환류교반하는 스즈키(Suzuki) 반응을 이용하여 커플링(coupling)시켜, 화학식 4의 목적화합물을 얻었다.

<36> 【화학식 4】

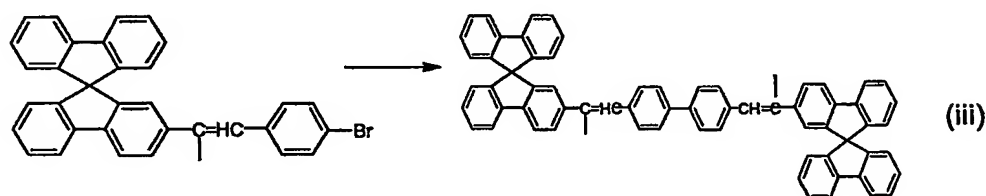
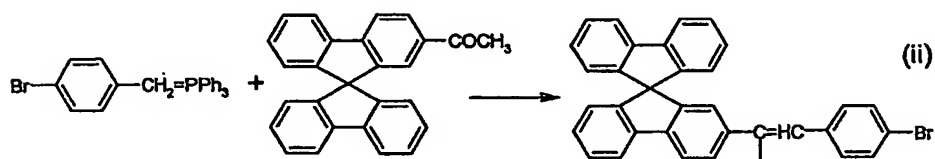
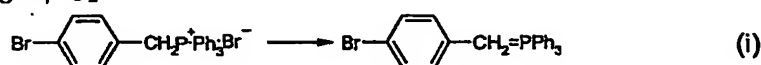


<37> [실시예 4] 스파이로-DPVBi의 합성

- <38> 먼저, 4-브로모벤질브로마이드(Bromobenzylbromide) 10g과 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 13.11g을 벤젠 용매 하에서 밤새 환류 교반하여 포스포늄 염(phosphonium salt)을 얻는다. DMSO 10ml에 NaH(60%) 0.40g을 65℃에서 1시간 교반하여 덤실(Dym syl) 이온을 합성하고, 냉각 후 상온의 상태에서, 하기 반응식 3과 같이, 얻어진 포스포늄 염 5.21g을 투입하고 상온에서 45분 교반한다(반응 i). 다음으로 아세틸스파이로 2.14g을 투입하고, 50℃에서 밤샘교반하여 위티그(Wittig) 반응시킨다(반응 ii). 끝으로 얻어진 생성물

을  $\text{NiCl}_2(\text{TPP})_2$  0.36g, 트리페닐포스핀 2.68g, 바이피리딜(bipyridyl) 0.16g, Zn dust 1.33g, 용매 DMSO 하에서 밤샘 환류교반하여 목적화합물을 얻었다 (반응 iii).

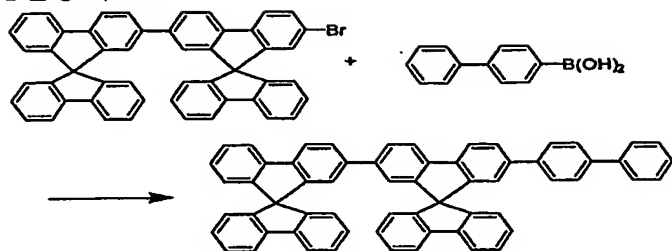
<39> 【반응식 3】



<40> [실시예 5] 스파이로-다이어 유도체의 합성(1)

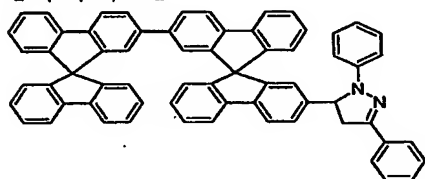
<41> 브로모바이페닐(bromobiphenyl)을 5g을 테트라히드로퓨란(THF) 100mL에 용해시키고,  $-95^\circ\text{C}$ 까지 냉각한 다음, 1.6M 부틸리튬 20.2mL를 적가하고 5분간 교반하였다.  $-95^\circ\text{C}$ 에서 반응액에 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 24.31mL를 적가하고  $-78^\circ\text{C}$ 에서 2시간 교반하고, 다시 상온에서 12시간 교반하였다. 다음으로, 10% HCl을  $0^\circ\text{C}$ 에서 적가하여 pH를 6이하로 조정하고 용매를 증류한 다음, 에테르로 추출하여 바이페닐 보릭산(biphenylboronic acid)을 얻었다. 다음으로, 하기 반응식 4와 같이 브로모스파이로 다이머(Bromospiro dimer) 0.08g과 바이페닐 보릭산 0.034g, 촉매  $\text{Pd}(\text{TPP})_4$  0.003g, 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.11ml, 용매 1,2-디메톡시에탄에서 24시간 환류교반하는 스즈키(Suzuki) 반응을 이용하여 커플링(coupling)시켜 목적화합물을 얻었다.

## &lt;42&gt; 【반응식 4】

<43> [실시예 6] 스파이로-다이어 유도체의 합성(2)

<44> 스파이로아세토펜 0.24g과 벤잘알데히드 0.074g을 에탄올 10ml에 넣고 교반한 다음, 수산화칼륨 0.05g을 투입한 후, 상온에서 24시간동안 교반한다. 이 반응액에 페닐히드라진 0.095g을 첨가한 후, 6시간동안 환류, 교반한 다음, 냉각 후, 고체를 여과하고 에탄올로 세정하여 화학식 5의 목적화합물을 얻었다.

## &lt;45&gt; 【화학식 5】



<46> 제조된 실시예 1 내지 6에서 얻어진 발광 스파이로 다이머의 디클로로메탄 (Dichloromethane) 용액 중에서의 발광 파장(PL: photoluminescence) 및 녹는점(Tm)을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

## &lt;47&gt; 【표 1】

화합물	PL(nm)	Tm(℃)
실시예 1의 화합물	390	340
실시예 2의 화합물	430	310
실시예 3의 화합물	450	320
실시예 4의 화합물	480	300
실시예 5의 화합물	440	350
실시예 6의 화합물	470	300



<48> 상기 표로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 발광 스파이로 다이머는 고순도의 청색 발광을 하며, 녹는점이 300℃ 이상으로 충분히 높아 안정성이 우수함을 알 수 있다.

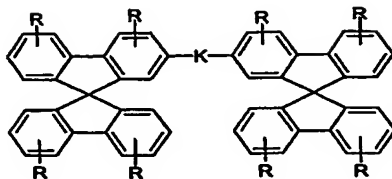
【발명의 효과】

<49> 이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 발광 스파이로 화합물은 내열성, 안정성 및 발광 효율이 우수할 뿐만 아니라, 치환체에 따라 고품위 및 다양한 파장의 청색 발광을 나타내며, 성막 가공성이 우수하므로 증착에 의한 막형성이 용이한 장점이 있다.

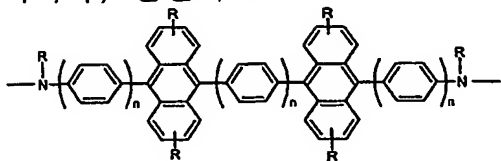
## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기 화학식의 구조를 가지는 스파이로 이합체.



여기서, 연결체 K는 (여기서, n은 각각 독립적이며 0 내지 6의 정수),

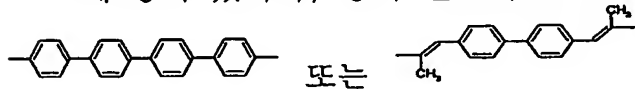


또는 (여기서, n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수)이고,

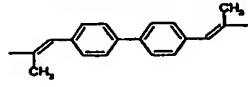
R은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 헤테로아릴, 아민, 알콜, 알데히드, 또는 카르복실산이다.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 연결체 K는 단순한 화학 결합, , ,



또는



이며, 상기 R은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴,

알콕시, 헤테로아릴 또는 아민기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴인 것인 스파이로 이합체.

## 【청구항 3】

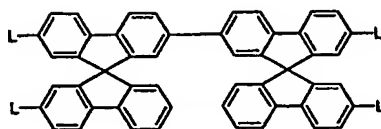
제1항에 있어서, 상기 R은 (여기서, n은 0 내지 6의 정수), (

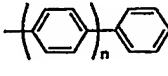
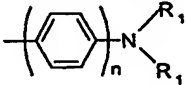
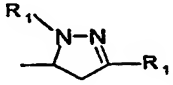
여기서, n은 0 내지 6의 정수) 또는 이며, R<sub>1</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수

소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 또는 헤테로아릴인 스파이로 이합체.

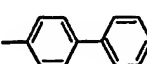
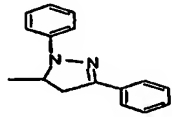
#### 【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 스파이로 이합체는 하기 화학식을 가지는 것을 특징으로 하는 스파이로 이합체.



여기서, L은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는  (여기서, n은 0 내지 6의 정수),  (여기서, n은 0 내지 6의 정수) 또는  이며, R<sub>1</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 또는 헤테로아릴이다.

#### 【청구항 5】

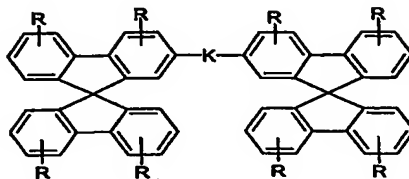
제4항에 있어서, 상기 L은  또는  인 것인 스파이로 이합체.

#### 【청구항 6】

높은 일함수를 갖는 제1 전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및

하기 화학식의 스파이로 이합체를 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함하는 유기 발광 소자.



여기서, 연결체 K는  $\left( \text{R} \right)_n \text{---} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{---} \left( \text{R} \right)_n$  (여기서, n은 각각 독립적이며 0 내지 6의 정수), 또는

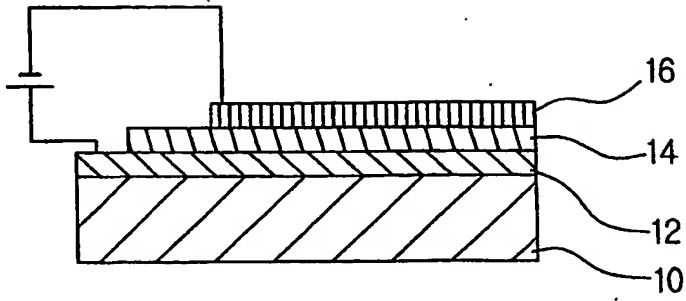
$\text{---} \left( \text{R} \right)_n \text{---} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{---} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{---} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{---} \left( \text{R} \right)_n \text{---}$ 
  
 는 (여기서, n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수)이고, R
   
 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 아릴, 알콕시, 헤테로아릴, 아민, 알콜, 알데히드, 또는 카르복실산이다.

#### 【청구항 7】

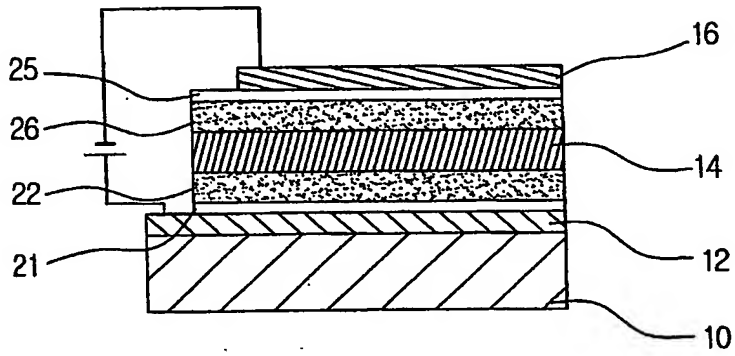
제6항에 있어서, 상기 스파이로 이합체를 포함하는 유기화합물층은 유기 발광층이거나, 상기 제2 전극과 유기 발광층사이에 형성되는 전공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

【도면】

【도 1】



【도 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**